

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-319722

(43)Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.Cl.

H01L 43/08  
G01R 33/09  
G11B 5/39  
H01F 10/30  
H01F 10/32  
H01F 41/32  
H01L 43/12

(21)Application number : 2002-013220

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.01.2002

(72)Inventor : HIRAMOTO MASAYOSHI  
ODAKAWA AKIHIRO  
MATSUKAWA NOZOMI  
IIJIMA KENJI  
SAKAKIMA HIROSHI

(30)Priority

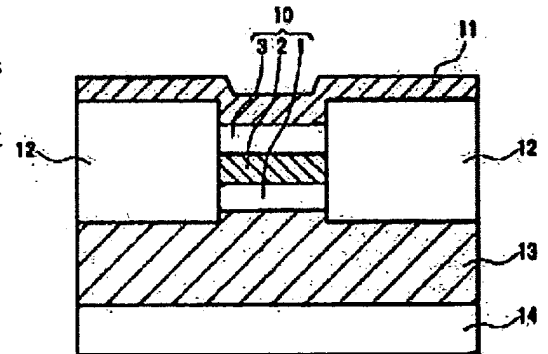
Priority number : 2001012748    Priority date : 22.01.2001    Priority country : JP

(54) MAGNETORESISTANCE EFFECT ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetoresistance effect element having a new intermediate layer, realizing superior characteristics.

SOLUTION: The magnetoresistance effect element comprises an intermediate layer and a pair of magnetic layers which sandwich the intermediate layer. In this case, the intermediate layer contains at least three types of elements selected from among a group consisting of group II to group XVII elements, and the element is at least one type selected from among a group consisting of F, O, N, C and B.





【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気抵抗効果素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】磁性体/トンネル絶縁層（トンネル層）/磁性体を基本構成とするTMR素子により高い磁気抵抗変率（MR比）を実現できることが示されて以来、磁気ヘッド、MRAM等の応用に向け、TMR素子について活発な研究が行われている。

【0003】TMR素子はトンネル層を挟む2つの磁性体の磁化相対角により、磁性体間のトンネル確率が変化するを利用している。トンネル層としては、主として酸化アルミニウムが用いられている。一般に、酸化アルミニウムは、磁性体上に形成した金属アルミニウム膜を酸化して形成される。例外的に、窒化硼素（BN）で酸化アルミニウム以上のTMR素子を作製した例が報告されている（特開平4-103013号公報）。その他多くの研究例を参考にすれば、現在のところ、酸化アルミニウムが最も大きなMRを示すと考えられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】TMR素子を、磁気ヘッド、MRAM等の磁気デバイスに用いるためには、磁気記録密度やメモリ実装密度の向上の要請から、素子サイズを小さくすることが望まれる。素子サイズの減少に伴ってトンネル接合抵抗は上昇するから、単位面積あたりの接合抵抗値は小さいほうがよい。接合抵抗値を低下させる有効な方法の一つはトンネル層の膜厚の減少である。しかし、金属アルミニウム膜を薄く化していくと、アルミニウムが島状に形成され、トンネル層の厚みのバラツキが大きくなり、ついに膜の作製が困難となる。

【0005】トンネル層の膜厚を減らしていくと、MR比も低下する。これは、トンネル層が薄くなるにつれて、いわゆるオレンジピール効果によってトンネル層を介した磁性層間の静電結合やトンネル交換結合が強くなり、磁性層間の好ましい磁化相対角が得られなくなったり、リーク電流が増大するためと考えられる。

【0006】本発明は、上記事情を鑑み、新たな中間層、および中間層の新たな作製方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の磁気抵抗効果素子は、中間層と、この中間層を挟持する一対の磁性層とを有し、上記中間層が、2〜17族から選ばれる少なくとも3種の元素を含み、この元素が、F、O、N、CおよびBから選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする。

【0008】2〜17族は、旧IUPAC命名法に基づけば、IIA〜VIII族およびIB〜VII族に相当する。2〜17族には、1族および18族を除くすべての元素が含まれ、例えばランタノイドと称される原子番号57〜70

1の元素も含まれる。

【0009】本発明は、中間層と、この中間層を挟持する一対の磁性層とを有する磁気抵抗効果素子の製造方法も提供する。この製造方法は、中間層の前駆体を形成する工程と、酸素原子、窒素原子および炭素原子から選ばれる少なくとも1つを含有する反応種を含有する反応雰囲気において、上記前駆体を上記反応種と反応させて上記中間層の少なくとも一部とする工程を含む。この製造方法では、後述するように、前駆体を複数回に分けて形成することが好ましい。この場合は、先に形成した前駆体を中間層の一部に変化させてから、さらに別の前駆体を形成すればよい。

【0010】

【発明の実施形態】以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。

【0011】中間層に含まれるF、O、N、CおよびBから選ばれた少なくとも1種の元素は、素子の耐熱性向上に効果がある。耐熱性の向上はMR比の向上をもたらす。上記元素は、同時に障壁高さの上昇をもたらすが、本発明では、中間層に、この元素を含む少なくとも3種の元素を含ませることにより、障壁高さ（バリア高さ）を適度に低くした。したがって、高いMR比と低い接合抵抗とが実現できる。

【0012】中間層は、膜厚方向については絶縁体または半導体として機能し、さらにトンネル層またはホットエレクトロン導電層として機能する。中間層は、磁性層との界面近傍または中間層内部で、量子単位を形成すること、あるいは伝導スピンの混成軌道を形成すること等により、さらにスピンの相互作用する層として用いてもよい。

【0013】中間層は、A1以外の金属元素を含んでもよく、この金属元素とともにA1を含んでいることが好ましい。別の好ましい形態では、中間層は、F、O、C、NおよびB以外で2〜17族から選ばれる少なくとも2種の元素を含む。

【0014】中間層は、A1と、OおよびNから選ばれる少なくとも一方と、A1、OおよびNから選ばれる少なくとも一方と、A1、OおよびN以外で2〜17族から選ばれる少なくとも1種の元素とを含んでいてもよい。

【0015】別の好ましい形態では、中間層は、Bと、Nと、BおよびN以外で2〜17族から選ばれる少なくとも1種の元素を含む。

【0016】中間層は、B、Al、GaおよびInから選ばれる少なくとも2種と、Nを含むことが好ましい。この中間層では、窒素量をストイキオメトリに調整しやすい。従って、均質な膜質のトンネル接合が実現しやすくなる。

【0017】中間層の組成は、膜厚方向に沿って変化していてもよい。中間層は、単層膜であっても多層膜であ

っても構わない。中間層の組成変動は、反応雰囲気の変化等により単層膜の内部に導入されたものであってもよく、相互に異なる組成を有する膜の多層構造により導入されたものであってもよい。多層構造を有する場合、上記各元素は、中間層を構成する少なくとも一つの膜に含まれていばよい。

【0018】組成変動または多層構造を有する中間層を用いると、バイアス電流の増加に伴うMR比の低下が抑制される。

【0019】本発明の好ましい形態では、中間層が、障壁高さが互いに異なる2つの膜を含む。中間層が、一対の磁性層のいずれかに接する第1中間膜と、一対の磁性層の他方に接する第2中間膜と、これらの中間膜に挟持された第3中間膜とを含む場合は、第3中間膜の障壁高さを、第1中間膜の障壁高さおよび第2中間膜の障壁高さから選ばれた少なくとも一方よりも低く設定するとよい。換言すれば、相対的に高い障壁高さを有する材料が磁性層との界面に配置され、中間層の内部には相対的に低い障壁高さを有する材料が配置されていることが好ましい。この好ましい配置が実現できれば、層を構成する膜の枚数に限定はない。

【0020】中間層が多層膜である場合、中間層の好ましい例には、AlN、AlON、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびBNから選ばれた少なくとも1種からなる障壁高さが相対的に高い第1膜と、第1膜よりも障壁高さが相対的に低い第2膜との組み合わせが含まれる。高障壁膜/低障壁膜/高障壁膜の3層構成は特に好ましい。この場合、低障壁膜には、離散的なトンネル単位が形成され、この単位がMR比の向上に寄与すると考えられる。

【0021】中間層は磁性層を含んでいてもよい。この場合は、磁性層と、中間層を挟持する一対の磁性層との間に、それぞれ、少なくとも1層の非磁性膜が介在していることが好ましい。磁性層としては、高分極率の材料（例えば一対の磁性層を構成する材料よりも分極率が高い材料）が好ましく、具体的にはハーフメタル、例えばXMnSb（Xは、Ni、CuおよびPtから選ばれた少なくとも1種、以下同様）、LaSrMnO、CrO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が好適である。

【0022】中間層は非磁性金属膜を含んでいてもよい。中間層の好ましい膜構成には、非磁性金属膜と誘電体とを含む多層膜が含まれる。

【0023】中間層の膜厚は、特に制限されないが、0.5nm以上5nm以下が好適である。0.5nmよりも薄くなると、中間層を挟む磁性層間の磁気的結合が強くなりすぎてMR比が低下する。5nmを超えると、トンネル確率が低下して接合抵抗が大きくなりすぎる。

【0024】中間層は、単結晶膜、多結晶膜、アモルファス膜のいずれを含んでいてもよい。単結晶膜を用いると、層内のポテンシャルが一様になって均質なトンネル伝導が生じやすい。アモルファス膜を用いると、磁性層

との間の応力を低減できる。

【0025】磁性層には、従来用いられていた材料を特に制限なく使用できるが、一対の磁性層の少なくとも一方が、F、O、N、CおよびBから選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。磁性層と中間層との界面エネルギーが低下するため、潤滑化しても安定した膜を形成しやすくなるからである。

【0026】一対の磁性層の少なくとも一方と中間層との間に、強磁性体が介在していてもよい。この強磁性体は、0.5nm以下の強磁性膜であることが好ましい。この強磁性層は、例えば0.1nm以上の膜として形成すればよいが、必ずしも膜として形成する必要はなく、中間層との界面に微粒子として分散させてもよい。

【0027】中間層との界面に介在させる強磁性体としては、Fe、CoおよびNiから選ばれた少なくとも1種の元素を含む強磁性体、またはIIa族金属が好ましい。ハーフメタルの好ましい例には、XMnSb、LaSrMnO、LaSrMnO<sub>2</sub>、CrO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびFe<sub>2</sub>C<sub>2</sub>等のハーフメタル強磁性材料が含まれる。

【0028】この強磁性体と中間層と反対側の面と接する磁性層には、Fe、CoおよびNiから選ばれた少なくとも1種を70原子%以上含む強磁性体が好適である。この強磁性体のキュリー温度は200℃以上が好ましい。キュリー温度を高く保つために、この磁性層は0.5nmより厚くするとよい。これにより、特に介在する強磁性体がハーフメタルである場合には、素子の温度安定性が向上する。

【0029】次に、本発明の製造方法の好ましい形態について説明する。この方法では、前駆体を、酸素原子、窒素原子および炭素原子から選ばれた少なくとも1つの反応種を含有する反応雰囲気において成膜してもよい。前駆体は、複数回に分けて成膜してもよい。この場合は、第1反応雰囲気下で第1前駆体を成膜する工程と、第1前駆体を中間層の一部となる第1中間膜とする工程と、第1中間膜上に、第2反応雰囲気下で第2前駆体を成膜する工程と、第2前駆体を中間層の一部となる第2中間膜とする工程とを含み、第2反応雰囲気が第1反応雰囲気よりも高い反応性を有する。換言すれば「強い」雰囲気である。方法とすることが好ましい。

【0030】別の好ましい形態では、本発明は、第1前駆体を成膜する工程と、第1前駆体を第1反応雰囲気下で中間層の一部となる第1中間膜とする工程と、第1中間膜上に第2前駆体を形成する工程と、第2前駆体を第2反応雰囲気下で前記中間層の一部となる第2中間膜とする工程とを含み、第2反応雰囲気が第1反応雰囲気よりも高い反応性を有する方法として用いられる。

【0031】前駆体に作用する反応種は、前駆体を支持する膜（例えば磁性層）にまで影響を及ぼすことがある。このため、強い反応条件を適用すると、磁性層が酸

化等により劣化するおそれがある。しかし、最初に相対的に弱い条件を適用して磁性層を覆う膜を形成すれば、反応種が磁性層を劣化させにくくなる。反応条件を変更しつつ中間層を形成すれば、磁性層の劣化を抑制しつつ、所望の中間層を効率的に得ることができる。

【0032】反応雰囲気「強さ」、即ち前駆体との反応を促進する能力は、温度、反応種の活性化状態、反応種の分圧等により、制御すればよい。反応種の分圧は、制御しやすい条件の一つである。本発明の好ましい形態には、第2前駆体に適用する反応雰囲気における反応種の分圧を、第1前駆体に適用する反応雰囲気におけるその反応種の分圧よりも高くする方法が含まれる。

【0033】本発明の好ましい形態では、「弱い」反応雰囲気をを用いてから「強い」反応雰囲気をを用いる。ここで、「弱い」反応雰囲気は、前駆体を、化学量論的な値の80%未満の反応種（例えばF、O、NおよびC）を有する状態にまで反応させる雰囲気が好ましい。「強い」反応雰囲気とは、化学量論的な値の80%以上、好ましくは90%以上にまで反応種が存在する状態にまで前駆体を反応させる雰囲気が好ましい。

【0034】中間層を形成する工程は、3回以上に分けて行ってもよい。この場合、第1前駆体と第2前駆体とは、必ずしも連続して形成しなくてもよい。

【0035】中間層を形成するためにn回の前駆体形成工程を含む場合には、第m回目に形成する前駆体に適用する反応雰囲気が、第(m-1)回目に形成する前駆体に適用する反応雰囲気よりも高い反応性を有するように調整することが好ましい。ただし、nは2以上の整数であり、mはnから選ばれる整数である。中間層による良好な接合を実現するためには、比較的に長い反応時間をかけて前駆体を酸化等することが必要となる場合がある。徐々に条件を厳しくしていくと、短い反応時間で良好な中間層を形成できる。

【0036】最初に形成する前駆体の一部を意図的に未反応の状態としたまま、次の前駆体を重ねてもよい。この好ましい例によれば、その後に加熱することによって未反応の状態にある上記前駆体の一部と中間層の下地となる磁性層（下地磁性層）に含まれる元素とを反応させることができる。加熱温度に特に制限はないが、200〜400℃程度が好適である。この加熱は、デバイスの製造に必要とされる熱処理工程と兼用しても構わない。

【0037】磁性層に混在する反応種となる元素（例えば、O、NおよびCから選ばれる少なくとも1種）は、磁性層の特性を劣化させる場合がある。これら元素を前駆体の未反応部分と反応させて除去すれば、磁性層の劣化を抑制できる。この未反応前駆体は、その後に行われる酸化等から下地磁性層を保護する役割も担う。前駆体の一部を未反応に残すには、前駆体の膜厚を適用する反応条件ではそのすべてが反応しない程度に厚く制御する  
とよい。

【0038】さらに、本発明者は、特に前駆体がA1以外の元素を含有する場合には、前駆体とそれから生成する中間層との体積比が中間層の特性に大きな影響を及ぼしていることを見出した。

【0039】即ち、本発明の好ましい形態には、前駆体の体積Vbに対する、当該前駆体から形成した膜の体積Vaの比率（Va/Vb）を1.05以上2.0以下とする方法が含まれる。

【0040】前駆体は、通常、スパッタリング法等の真空成膜法により形成される。この方法により形成された前駆体は、一般には理論密度の80〜99.9%程度の密度を有する。いわば「巣が生じた」状態にある前駆体は、反応種との反応に伴ってその体積が増加または減少する。このとき、Va/Vbが1.05未満であると、ごく薄い中間層を挟持する一対の磁性層の間で大きなリーク電流が発生するおそれがある。一方、Va/Vbが2.0を超えると、中間層が不均一化して抵抗値にバラツキが生じやすくなり、極端な場合には体積膨張によりクラックが発生する。

【0041】中間層は、理論密度の90%以上の密度を有する前駆体を、Va/Vbが1.1以上1.5以下となるように反応種と反応させて形成することがより好ましい。この好ましい製法は、低接合抵抗と高MR値との両立に有利である。

【0042】上述したように、中間層の低抵抗化には、複数の元素を含ませるほうがよい。従って、上記で説明した各方法においても、中間層前駆体が、反応種との反応後に、2〜17族から選ばれる少なくとも3種の元素を含むことが好ましい。

【0043】反応種は、前駆体と反応するものであれば特に制限されないが、例えば、酸素原子、窒素原子および炭素原子から選ばれる少なくとも1種、好ましくは酸素原子および/または窒素原子を含むとよい。酸素原子および窒素原子を含む雰囲気は特に好適である。より具体的には、オゾン、酸素プラズマ、窒素プラズマ、酸素ラジカルおよび窒素ラジカルから選ばれる少なくとも1種を含む反応雰囲気が好適である。本明細書では、「原子」が含まれている状態に特に制限はなく、分子、プラズマ、ラジカル等として存在していてもよい。

【0044】前駆体の反応のために用いられる雰囲気には、Kr原子およびXe原子から選ばれる少なくとも1種を含ませるとよい。これらの不活性ガスは、酸素および窒素から選ばれる少なくとも一方のプラズマもしくはラジカル、またはオゾンのエネルギー状態を均一化する。これらの不活性ガスとともにAr原子を含有させてもよい。

【0045】前駆体は、Ar原子および窒素原子から選ばれる少なくとも1種を含む第1雰囲気と接触させた後に、Ar原子および窒素原子から選ばれる少なくとも1種と酸素原子を含む第2雰囲気と接触させてもよい。第

1雰囲気の圧力は100Torr以上、第2雰囲気の圧力は1〜100Torrが好ましい。予め反応性が低い第1雰囲気を導入して反応室内の圧力を高めてから第2雰囲気に酸化すると、酸素と共に導入されやすい不純物による中間層の劣化を抑制できる。

【0046】前駆体は、所望の中間層に応じて適宜選択すればよい。例えば中間層としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成するためには、金属アルミニウム（Al）またはアルミニウム酸化物（AlO<sub>x</sub>（x<1.5））が用いられる。

【0047】前駆体は、アモルファス相を含んでいてもよい。アモルファスの前駆体は、磁性層を均一に覆いやすい。アモルファス化には、例えば2種以上の遷移金属を含む前駆体、または少なくとも1種の遷移金属とB、C、SiおよびPから選ばれる少なくとも1種とを含む前駆体が適している。これらの組み合わせを用いると、凝固点とガラス転移点との差が小さくなって結晶化が生じにくくなる。

【0048】本発明の好ましい形態は、少なくとも2枚の基板の上にそれぞれ第1磁性層を形成する工程と、同一の成膜室において第1磁性層の上にそれぞれ前駆体を形成する工程と、上記少なくとも2枚の基板を上記成膜室から反応室に移送する工程と、上記反応室において前駆体を同一の反応雰囲気下でそれぞれ中間層の少なくとも一部とする工程と、前記中間層の上にそれぞれ第2磁性層を形成する工程とを含む。中間層の特性には、その形成工程の諸条件が影響を及ぼしやすい。上記のように複数の基板について一括して中間層を成膜すれば、基板間における素子の特性のバラツキを抑制できる。この方法は、例えば、図1および図2に示したように、成膜室21、31a、31bと反応室（ロードロック室）22、32とが真空搬送室23、33およびゲートバルブ25、35を介して接続された装置を用いて実施できる。この装置を用いると、基板24、34は、真空状態を保持しながら成膜室と反応室との間を移動できる。なお、上記のように反応室とロードロック室とを兼用すると、装置を小型化できる。一方、成膜室および反応室とは別にロードロック室を設け、これらを接続するように真空搬送室を配置すると、生産性の向上を図ることができる。

【0049】図3は、本発明の磁気抵抗効果素子の一例の断面である。磁気抵抗素子10は、第1磁性層1、中間層2、第2磁性層3を基本的な膜として含む。この素子では、外部磁界に応じて磁性層1、3の磁化相対角が変化するにより、中間層2を介した磁性層1、3間の電気抵抗が変化する。この電気抵抗の変化が電圧11、13間を流れる電流により検出される。両電極間の素子以外の領域は、層間絶縁膜12により絶縁されている。これら各部分を含む多層膜は、基板14上に、スパッタリング法等によって形成すればよい。

【0050】両磁性層1、3のいずれか一方の磁化を固定し、他方の磁性層（自由磁性層）の磁化回転により、

抵抗の変化を生じさせてもよい。磁化を固定する磁性層（固定磁性層）には、中間層と反対側の面に、磁化回転抑制層を配置することが好ましい。磁化回転抑制層としては、高保磁力磁性体、反強磁性体、積層フェリ等が挙げられる。磁化回転抑制層として、積層フェリ/反強磁性体、積層フェリ/高保磁力磁性体等の多層膜を用いてもよい。積層フェリ自体を固定磁性層として用いても構わない。

【0051】高保磁力磁性体としては、FePt、CoPt、CoPtTa、CoCrPtB等が好ましい。積層フェリには、少なくとも2層の磁性層MTと少なくとも1層の非磁性層Xとの積層構造を用いればよい。積層フェリは、非磁性層を介して2層の磁性層が反強磁性的に結合して固定層の固定磁界を高める働きをする。Xは、Cu、Ag、Auであってもよいが、界面の熱的安定性からはRu、Rh、Ir、Reが好ましく、特にRuが優れている。Ruの好ましい膜厚は、0.6〜0.8nm程度である。MTはFe、CoおよびNiから選ばれる少なくとも1種の磁性金属を70原子%以上含む強磁性体で適している。この層の好ましい膜厚は0.5〜5nmである。反強磁性体としては、Cr単体に加え、Ru、Re、Ir、Rh、PtおよびPdから選ばれる少なくとも1種の元素とMnおよび/またはCrとの合金が好ましい。反強磁性体の好ましい膜厚は1〜100nm程度である。なお、反強磁性体の特性を向上させるため、あるいは反強磁性体とこれが接する非磁性体（例えば電極）との間の熱抵抗を防止するために、反強磁性体に接して、Hf、Ta、NiFe、NiFeC、Cr等の下地層または拡散防止層を形成してもよい。

【0052】磁性層1、3には、上述のとおり、公知の材料を特に制限なく使用できる。磁性層は、中間層界面近傍から少なくとも0.1nmの範囲において、Fe、CoおよびNiから選ばれる少なくとも1種の金属磁性元素を50原子%以上含む磁性体で好ましい。この条件を満たす材料には、Fe<sub>100</sub>Co<sub>100</sub>、Fe<sub>100</sub>Co<sub>100</sub>等のFeCo合金、Ni<sub>100</sub>Fe<sub>100</sub>、Ni<sub>100</sub>Fe<sub>100</sub>等のNiFe合金、NiFeCo合金が含まれ、またFeCr、FeSiAl、FeSi、FeAl、FeCoSi、FeCoAl、FeCoSiAl、FeCoTi、Fe(Ni)(Co)Pt、Fe(Ni)(Co)Pd、Fe(Ni)(Co)Rh、Fe(Ni)(Co)Ir、Fe(Ni)(Co)Ru等の非磁性元素と磁性元素との合金が含まれる。上記磁性体として、FeN、FeTiN、FeAlN、FeSiN、FeTa<sub>2</sub>N、FeCoN、FeCoTiN、FeCoAlN、FeCoSiN、FeCoTa<sub>2</sub>N等の窒化物、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnZnフェライト、NiZnフェライト等の酸化物、CoNbZr、CoTaNbZr等のアモルファス磁性材料を用いてもよい。上記磁性体として、XMnSb、LaSrM

nO, LaCaSrMnO, CrO<sub>2</sub>等のハーフメタル (ハーフメタリック強磁性体)を用いてもよい。ハーフメタルは50原子%以上含まれていることが好ましい。ZnO中に、V, Cr, Fe, CoおよびNiから選ばれる元素をドーピングした磁性半導体を用いてもよい。

【0053】磁性層1, 3は、それ自身が均一な組成で構成されていなくてもよい。軟磁性化、硬質磁性化もしくは中間層界面でのフェルミ面近傍の高スピン分極率化、または人工格子形成もしくは量子単位形成によるスピン分極率の増大のため、互いに組成や結晶構造の異なる複数の磁性体を積層して用いてもよく、磁性体と非磁性体を積層して用いてもよい。

【0054】

【実施例】以下の実施例では、組成分析を行っていない材料については、数値を付さず元素を並べて記載する。

【0055】(実施例1) 本実施例では、マグネトロンスパッタが可能である成膜室(到達真空度 $5 \times 10^{-4}$ Torr)と、逆スパッタが可能であり、窒素ラジカル、酸素および酸素ラジカルが導入でき、かつランプによる基板加熱が可能なロードロック室とを、真空搬送室で接続した図1と同様の構成を有する多元成膜装置を用いた。この装置の成膜室において、6インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の膜を形成した。

【0056】Ta(3)/Cu(750)/Ta(3)/PtMn(30)/Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>(3)/Ru(0.7)/Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>(2)/Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>(1)/中間層/Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>(1)/NiFe(2)/Ru(0.7)/NiFe(2)/Ta(5)

ただし、上記は基板側から順に各膜を示したものであり、括弧内は膜厚を示す(単位はnm; 以下、同様)。

【0057】この多層膜は、下地膜/下部電極/下地膜/反強磁性体/積層フェリ/固定磁性層/中間層/自由磁性層/保護層から構成される。ここで、自由磁性層に相当するCo<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>(1)/NiFe(2)/Ru(0.7)/NiFe(2)では、Ruを挟んだNiFeが交換結合で結合したソフトな積層フェリが、Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>の磁区構造を単純化している。

【0058】次いで、固定磁性層に一軸異方性を付与するために、多層膜を形成した基板を、真空中、260℃、5kOeの磁界をかけて熱処理を行った。この膜を、図3のように、メサ形状に加工し、さらに層間絶縁膜と上部電極を形成した。中間層の素子断面積は0.5μm<sup>2</sup>とした。層間絶縁膜としては膜厚300nmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、上部電極には膜厚5nmのTaと膜厚750nmのCuとの積層体を用いた。

【0059】中間層の作製方法を以下に説明する。\*

(表1-1)

中間層	MR (%)	RA (Ωμm <sup>2</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	5

\* ず、各化合物を構成する元素(表1参照)から酸素および窒素を除いた元素からなるターゲットをArガス中で放電することにより中間層前駆体を作製した。この前駆体の膜厚は0.3~0.4nmとした。ただし、酸素および窒素を除く上記元素が炭素を含む場合は、炭化物ターゲットを用いた。酸素、窒素および炭素を除く元素が複数の場合は、それら元素ごとにターゲットを準備し、これらターゲットを同時放電した。

【0060】次いで、基板を成膜室からロードロック室に搬送し、前駆体の酸化および/または窒化を行った。酸化は、酸素を10~600Torr導入し、10秒~6時間程度反応させて行った。窒化は、窒素ラジカルを3~900秒導入することで作製した。酸窒化は、上記と同様にして、酸化および窒化をこの順に実施することで作製した。なお、窒素ラジカルの導入に代えて、窒素ガスを導入した雰囲気における逆スパッタRF放電によっても、酸窒化または窒化を行えることが確認された。

【0061】引き続き、先と同じ中間層前駆体を0.2~0.3nmの膜厚となるように成膜し、ロードロック室での酸化、窒化または酸窒化を繰り返した。

【0062】こうして作製した磁気抵抗効果素子について、上部電極と下部電極との間に電流を流し、外部磁場により変化する電極間の抵抗変化率を測定した。また、中間層単位面積(1μm<sup>2</sup>)あたりの接合抵抗値(RA)を測定した。結果を中間層の組成とともに表1に示す。

【0063】なお、表1では、便宜上、化学量論組成を示したが、ここで形成した中間層は必ずしも同組成を有するものではない。例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、正確には、Al<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>(x=1.1~1.5程度)である。このように、各中間層の表示は、化学量論組成から20~30%程度ずれた組成も含んでいる。また、複数の化合物が示されている中間層では、各化合物の比率を1:1を目標に調整したが、確認していないため、この比率からずれている可能性はある。中間層に添加する化合物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・MgOにおけるMgO)の効果は、5~95重量%の広い範囲で確認されている。

【0064】Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層については、RAを減少させるために、上記よりも中間層前駆体の膜厚を漸次減少させたサンプルを作製して同様の測定を実施した。表1において、\*を付したサンプルが他の材料のサンプルと同様の操作によって得た中間層である。

【0065】

【0066】

(表1-2)

中間層	MR (%)	RA (Ωμm <sup>2</sup> )
AlN	24	18
AlN・HfN	25	8
AlN・ZrN	24	7
AlN・TiN	23	6
AlN・TaN	25	5
AlN・NbN	26	6
AlN・VN	24	7
AlN・BN	31	5
AlN・GaN	28	3
AlN・InN	26	3
AlN・Al <sub>13</sub> C <sub>4</sub>	20	3

【0067】

(表1-3)

中間層	MR (%)	RA (Ωμm <sup>2</sup> )
BN	18	12
BN・HfN	22	2
BN・ZrN	19	1
BN・TiN	18	3

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	20
*Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38	30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・MgO	31	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・SrTiO <sub>3</sub>	35	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37	14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CeO <sub>2</sub>	33	13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・TiO <sub>2</sub>	36	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・ZrO <sub>2</sub>	35	14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・HfO <sub>2</sub>	37	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33	16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	34	17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	38	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・MnO	30	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Cu <sub>2</sub> O	37	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・ZnO	30	14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33	16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・SiO <sub>2</sub>	34	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・AlF <sub>3</sub>	31	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Al <sub>13</sub> C <sub>4</sub>	28	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・AlN	26	10

15		16
BN・TaN	19	2
BN・NbN	18	2
BN・VN	16	1
BN・GaN	20	1
BN・InN	19	1

【0068】表1より、単に、 $Al_2O_3$ 膜の膜厚を減少させることでRAを低下させると、MR比も同時に低下する。これに対し、 $Al_2O_3$ に他の元素を添加した中間層では、MR比が同程度であれば、RAは $Al_2O_3$ のみの場合よりも低くなった。同様に、AIN、BNに他の元素を添加した中間層でも、同程度のMR比で相対的に低いRAが得られた。特に、Al、B、Ga、Inから選ばれる少なくとも1種の窒化物を中間層の材料とすると、MR比を確保しつつ低いRAを実現できた。

【0069】なお、膜厚方向に組成変調した中間層を作製した場合にも、上記と同様、高いMRと低いRAとを両立できた。組成変調は、表中に併記した2つの化合物のいずれかを含む膜を積層した多層膜の形成、複数のターゲットへの印加電圧の調整、反応種とする酸素、窒素の調整等により行うことができる。複数の元素が中間層に均一に含まれていなくても、元素添加の効果は得られる。

【0070】さらに、各中間層の膜厚とRAとの関係については、中間層の膜厚に対し、RAが指数関数的に増加することが確認できた。これに基づき、目的とするデバイスに応じて中間層の抵抗値を調整するとよい。

【0071】(実施例2) マグネトロンスパッタ(到達真空度 $5 \times 10^{-8}$ Torr)用の成膜室、IBD(イオンビームデポジション;到達真空度 $5 \times 10^{-8}$ Torr)用の成膜室およびロードロック室が互いに真空搬送室で接続さ

(表2)

中間層	MR (%)	MR低下率 (%)
$Al_2O_3$	15/15	50
$Al_2O_3/Cu$	-3/3	-20
$Al_2O_3/Ag$	-0.1/0.5	-30
$Al_2O_3/Au$	-2/2	-10
$Al_2O_3/Ru$	-2/2	-15
$Ru/Al_2O_3/Ru$	-3/5	-20
$Al_2O_3/Rh$	-1/2	-5
$Al_2O_3/Ir$	-1/2	-10
$Al_2O_3/Re$	-2/3	-10
$Al_2O_3/Pt$	12/18	30
$Al_2O_3/Pd$	15/18	40
$Al_2O_3/Ti$	11/21	20
$Al_2O_3/Zr$	11/16	30
$Al_2O_3/Hf$	12/17	40
$Al_2O_3/V$	11/18	30

\* 表1図2と同様の構成を有する多元成膜装置を準備した。この装置を用いて、6インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の膜を形成した。

【0072】Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/MnRh(30)/Co90Fe10(3)/Ru(0.7)/Co90Fe10(2)/Co75Fe25(1)/中間層/Co75Fe25(1)/NiFe(5)/Ta(5)

中間層を形成する前駆体はIBDにより、それ以外の各層はマグネトロンスパッタにより形成した。この多層膜は、下地膜/下部電極/下地膜/反強磁性体/積層フェリ/固定磁性層/中間層/自由磁性層/保護層から構成されている。

【0073】次に、固定磁性層に軸異方性を付与するために、真空中で $250^\circ C$ 、 $5 kOe$ の磁界をかけて熱処理を行った。この膜を、図3に示したように素子面積が $0.5 \mu m^2$ となるようにメサ加工を行い、上部電極としてCu(500)を形成した。

【0074】ここでは、中間層として、膜厚1.5 nmの $Al_2O_3$ 膜と、膜厚0.25 nmの非磁性元素膜と、をこの順に形成した。また、膜厚0.25 nmの一方の非磁性元素で膜厚1.5 nmの $Al_2O_3$ 膜を挟持した多層膜の中間層も作製した。

【0075】この多層膜の膜構成を表2に示す。作製した素子のMR比を、測定バイアスを $-0.5 V$ および $0.5 V$ として測定した。

【0076】

17		18
$Al_2O_3/Nb$	13/19	20
$Al_2O_3/Ta$	15/20	30
$Al_2O_3/Cr$	13/23	20
$Al_2O_3/Mo$	11/15	10
$Al_2O_3/W$	13/15	20

【0077】表2におけるMR比には、正負のバイアスを印加したときの値を、相対的に小さい値が左側になるように示す。また、MR低下率とは、ゼロバイアスの場合に対するMR比(バイアス印加時の相対的に大きいMR比)の低下率を示す。負の低下率は、バイアス印加によるMR比の上昇を示す。

【0078】表2に示したように、Cu、Ag、Au、Ru、Rh、Ir、Reを積層すると負のMR比が観察された。負のMR比を示す素子は、標準抵抗値と比較するコンパレータ等と組み合わせることにより、バイアスの符号を判定する素子として用いることができる。また、非磁性膜を積層すると、バイアス印加時の低下率が小さくなり、MR比が増大することもあった。強い非対称性は、MR変化のS/Nを上げるために高出力が必要なデバイスに有用である。

【0079】以上の現象は、 $Al_2O_3$ に代えて、AIN、BNを用いた場合にも発現する。また、非対称性は、非磁性膜の厚みが0.1~1 nmの範囲では膜厚に応じて異なるバイアス依存性を見せるが、1 nmを超えるとMRがほとんど観察されなくなる。

【0080】(実施例3) 実施例2で用いた多元成膜装置を用いて、6インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の膜を形成した。

【0081】Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(2)/Co50Fe50(1)/中間層/Co74Fe26(1)/NiFe(5)/Ta(5)

中間層を形成する前駆体およびCo74Fe26はIBDにより、それ以外の各層はマグネトロンスパッタにより形成

(表3)

中間層	MR (%)
$Al_2O_3$	40
$Al_2O_3/Fe_2O_3/Al_2O_3$	49
$Al_2O_3/NiMnSb/Al_2O_3$	52
$Al_2O_3/CuMnSb/Al_2O_3$	53
$Al_2O_3/PtMnSb/Al_2O_3$	55
$Al_2O_3/LaSrMnO/Al_2O_3$	51
$Al_2O_3/CrO_2/Al_2O_3$	55
$Al_2O_3/AIN/Al_2O_3$	46
$Al_2O_3/BN/Al_2O_3$	45
$AIN/BN/AIN$	45

\* した。この膜は、下地/下部電極層/下地/反強磁性体/積層フェリ/固定磁性層/中間層/自由磁性層/保護層から構成されている。次いで、実施例2と同様に、熱処理、メサ加工および上部電極の形成を行った。

【0082】中間層としては、表3に示す膜構成を採用した。3層膜の両端の $Al_2O_3$ 膜は、それぞれ、膜厚0.3 nmのAlを成膜後、 $20^\circ C$ で20 Torrの酸素雰囲気中で1分、200 Torrの酸素雰囲気中で1分酸化した後、さらに膜厚0.2 nmのAlを成膜し、200 Torrの酸素雰囲気中で3分酸化して作製した。単層の $Al_2O_3$ 膜は、酸化前のAl厚の層厚合計が1 nmとなるように上記工程を繰り返して形成した。

【0083】3層膜の両端のAIN膜は、0.5 nmのAlを成膜後、Ar+N<sub>2</sub>雰囲気中で逆スパッタを10秒行って形成した。

【0084】3層膜の中央のAIN膜およびBN膜は、窒素プラズマのアシストを行いながら、それぞれAINおよびBNターゲットを用い、膜厚0.2 nmに成膜した。同じく中央に配置される他の化合物膜は、各化合物のターゲットを用いて膜厚0.2 nmに成膜した。

【0085】以上のようにして作製した素子について、MR比を測定した。中間層の構成とともに、結果を表3に示す。なお、表3では、ホイスラ合金(NiMnSb、CuMnSb、PtMnSb)については、スパッタによる組成ずれが大きいため、成分のみを示している。ただし、表示した膜では、化学量論比からの組成ずれが10%程度であっても同様の効果が得られる。

【0086】

【0087】表3に示すように、3層膜の中間層を用いた素子からは、 $Al_2O_3$ 単層膜の中間層を用いた場合よりも高いMR比が得られた。

【0088】また、3層構造を有する中間層の膜厚の合計を0.1~2nmの膜厚に制限しながら、中央の層の膜厚を0.1~1.2nmの範囲で変化させたところ、さらに高いMR比が得られた。

【0089】さらに、中央の層の膜厚を0.2nmとし、両端の層となる $Al_2O_3$ 膜および $AlN$ 膜の膜厚を20 変化させたところ、中間層全体の膜厚が0.5nm~5nmの範囲で高いMR比が得られた。

【0090】次に、中間層を構成する各層の膜厚比率を同一に保ちながら、中間層の全膜厚を変化させて中間層の安定性を調べた。

【0091】ここでは、 $Ta(3)/Cu(500)/Cr(2.2)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(2)/Fe(1)/NiFe(5)/Ta(5)$ の膜構成を有する素子と、この膜構成においてFe層をFeN、FeHfC、FeTaC、FeTaN、FeHfN、FeZrN、FeNbB、FeAlO、FeSiO 20 またはFeAlFで置換した素子とを製作した。印加磁界を600Oeとして測定したところ、製作した素子は、何れも、反強磁性体を用いずともスピバルブ型のMR曲線を示した。しかし、中間層が薄くなるにつれ、Feを磁性層とした素子ではMRが観測できなくなった。一方、F、O、CおよびNから選ばれる少なくとも1種を\*

\*含む上記磁性材料を中間層として用いると、中間層の膜厚が、0.5nm程度以上あれば、MRを示すことが確認された。

【0092】(実施例4) 実施例2で用いた多元成膜装置を用いて、6インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の膜を形成した。

【0093】 $Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtPdMn(30)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(2)/Fe_2Co_76(1)/AlON/自由磁性層/Ta(5)$ 自由磁性層を構成する第1磁性層はIBDにより、それ以外の各層はマグネトロンスパッタにより形成した。この多層膜は、下地/下部電極層/下地/反強磁性体/積層フェリ/固定磁性層/中間層/自由磁性層/保護膜から構成されている。

【0094】ここで、 $AlON$ 中間層は、 $Al$ を成膜した後、酸素・窒素混合ラジカルを導入することにより形成した。また、自由磁性層は、中間層側から第1磁性層および第2磁性層の2層構造として、第1磁性層には表4に示した磁性層を用い、第2磁性層には厚み5nmのFe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>を用いた。

【0095】次いで、固定層に一軸異方性を付与するために、真空中で250℃、5kOeの磁界をかけて熱処理を行った。この膜を素子面積が0.5 $\mu m^2$ となるようにメサ加工を行い、上部電極としてCu(500)を形成し、MR比を測定した。結果を表4に示す。

【0096】(表4)

第1磁性膜 (膜厚: 単位nm)	MR (%)
なし	40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1)	43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.25)	48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5)	46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	40
NiMnSb (0.1)	45
NiMnSb (0.25)	47
NiMnSb (0.5)	45
NiMnSb (1.0)	40
CuMnSb (0.25)	46
PtMnSb (0.25)	45
LaSrMnO (0.25)	45
CrO <sub>2</sub> (0.25)	48
FeCr (0.25)	49
Co <sub>11</sub> Fe <sub>11</sub> (0.25)	49
Co <sub>11</sub> Fe <sub>11</sub> (0.25)	49

【0097】表4より、0.1~0.5nmの厚みを有する強磁性体、磁性層と中間層との間に介在させると、MR比が高くなることが確認できる。

【0098】(実施例5) 本実施例では、マグネトロン

スパッタ成膜室(到達真空度 $5 \times 10^{-4}$ Torr)および反応室兼ロードロック室(到達真空度 $8 \times 10^{-4}$ Torr)がそれぞれ真空搬送室(到達真空度 $1 \times 10^{-4}$ Torr)とゲートバルブを通じて接続された多元成膜装置(図1の簡

易図参照)を用いた。反応室兼ロードロック室に12枚の直径6インチの熱酸化膜付きシリコン基板(基板S1~S12)を装着した。

【0099】まず、基板S1を成膜室に搬送して、以下の多層膜を成膜し、ロードロック室へと戻した。

【0100】 $Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtPdMn(30)/Co_90Fe_{10}(3)/Ru(0.7)/Co_90Fe_{10}(3)/Al(0.4)$

この膜は、下地/下部電極層/下地/反強磁性体/固定磁性層(積層フェリ)/中間層前駆体から構成されている。

【0101】同様に、基板S2~S12について、順次、上記多層膜を成膜して再びロードロック室に搬送した。

【0102】次いで、ロードロック室の排気を止め、0.1GPa分圧を150Torrの条件で1分反応させ、12枚の基板における中間層前駆体を一括して酸化した。その後、ロードロック室を再び真空排気し、12枚の基板を再び成膜室に搬入し、中間層前駆体となる膜厚0.3nmの $Al$ を成膜した。さらに、12枚の基板を、再びロードロック室へと搬送し、上記と同様の条件で前駆体の一括酸化を行った。

【0103】引き続き、12枚の基板を成膜室へと搬送し、中間層( $Al_2O_3$ )上に、さらに $Co_90Fe_{10}(1)/NiFe(3)/Ta(15)$ を成膜した。 $Co_90Fe_{10}(1)/NiFe(3)$ は自由磁性層である。

【0104】固定磁性層に一軸異方性を付与するために、真空中で280℃、5kOeの磁界をかけて熱処理を行った。この膜を素子断面面積が2 $\mu m^2$ となるようにメサ加工を行い、上部電極としてCu(500)/Ta(5)を形成した。

【0105】製作した基板1~12についてMRを測定したところ、いずれも $RA=30 \Omega \mu m^2$ で33%程度のMR比が得られた。基板間のMR比のバラツキは5%以内であった。

【0106】上記のような一括酸化法を適用すると、酸化に要する時間を大幅に削減できた。その結果、個別に酸化した場合と比較して上記多層膜全体の形成時間を約1/3に短縮できた。

【0107】さらに、ロードロック室における酸素分圧、反応時間および照射熱による基板加熱温度を種々変更して素子を作製し、30%程度以上のMR比が得られる酸化条件を数種類求めた。同一サンプルでは、2回に分けて成膜する前駆体の酸化条件は同一とした。

【0108】上記基板上に直接、膜厚0.3nmの $Al$ を成膜し、この $Al$ 膜を上記で求めた酸化条件を適用して酸化した。この工程を繰り返し、膜厚50nmの酸化アルミニウム( $AlOx$ )膜を得た。この膜をRBS法で分析したところ、30%以上のMR比が得られるXの値は、1.2~1.5であることが確認できた。

【0109】同様の実験を、窒化アルミニウム( $AlN$

x)について、窒素ラジカル分圧、反応時間、基板加熱の条件を変えて行った。その結果、30%以上のMR比が得られるXは、0.8~1となった。

【0110】(実施例6) 本実施例では、反応性マグネトロンスパッタ用の第1成膜室(到達真空度 $5 \times 10^{-4}$ Torr)およびマグネトロンスパッタ用の第2成膜室(到達真空度 $5 \times 10^{-4}$ Torr)および反応室兼ロードロック室(到達真空度 $8 \times 10^{-4}$ Torr)がそれぞれ真空搬送室(到達真空度 $1 \times 10^{-4}$ Torr)にゲートバルブを通じて

接続された図2と同様の構成を有する多元成膜装置を用いた。この装置の反応室兼ロードロック室に12枚の直径6インチの熱酸化膜付きシリコン基板(基板S1~S12)を装着した。

【0111】基板S1を搬送室から第2成膜室に搬送し、以下の構成の多層膜を成膜した。

【0112】 $Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtPdMn(30)/Co_90Fe_{10}(3)/Ru(0.7)/Co_90Fe_{10}(3)$

この多層膜は、下地/下部電極層/下地/反強磁性体/固定磁性層の膜構成を有する。

【0113】次いで、基板S1を第1成膜室へと搬送し、この成膜室で $Ar$ ガスに酸素ガスを加えた雰囲気中で反応性スパッタにより第1中間層前駆体として膜厚0.3nmの $Al-O$ を成膜した。その後、この基板を再びロードロック室へと搬送した。

【0114】同様にして、基板S2~S12に多層膜を成膜した後、ロードロック室へと搬送することを繰り返した。

【0115】12枚の成膜後の基板をロードロック室に搬送した後、ロードロック室の排気を止め、60Torr、

1分の条件で12枚の基板を一括して酸化した。ロードロック室を再び真空排気した後、酸化したそれぞれ12枚の基板を再び、順次、第1成膜室へと搬送し、第1中間層前駆体と同じ酸素分圧の下で第2中間層前駆体として膜厚0.2nmの $Al-O$ を成膜した。前駆体を基板ごとに成膜した後、再びロードロック室において、上記と同じ条件で中間層前駆体を一括して酸化した。

【0116】こうして製作した中間層上に、さらに $Co_90Fe_{10}(1)/NiFe(3)/Ta(15)$ を成膜した。次いで、固定磁性層に一軸異方性を付与するために、真空中で260℃、5kOeの磁界をかけて熱処理を行った。この膜を素子面積が0.5 $\mu m^2$ となるようにメサ加工を行い、さらに上部電極としてCu(500)/Ta(5)を形成した。

【0117】以上の条件で、 $Al-O$ 成膜時の酸素流量比 $O_2/(Ar+O_2)$ を0%~2%変化させた時のそれぞれのMR比(%)と規格化抵抗 $RA(\Omega \mu m^2)$ を測定した。結果を表5に示す。

【0118】製作した基板1~12のMRを測定したところ、同一条件で製作した基板間のバラツキは5%以内であった。

【0119】

23  
(表5)

酸素流量比 (%)	RA ( $\Omega \mu m^2$ )	MR (%)
0	8	5
0.05	8	14
0.1	8	16
0.5	9	15
1.0	10	14
2.0	11	5

\*酸素流量比は第1前駆体、第2前駆体に共通

【0120】表5より、A1成膜時に0.05~1%の酸素を流しながら中間層前駆体を作製したサンプルでは、低RAと高MRとを両立したことが確認できる。しかし、酸素流量の増加に伴ってRAが大きくなり、2%以上の流量ではMRが低下した。なお、上記基板上に直接、酸素流量比を変えながら膜厚100nmとなるように成膜したA1-O膜をXRDで調べたところ、酸素流量比が多くなるにつれて、結晶粒が微細化され、流量が0.5%以上ではアモルファス相が含まれることが確認できた。

【0121】このA1-O膜の抵抗率を四端子法とブリッジ法により求めたところ、最も抵抗値が高い流量比2%の場合にも、膜には導電性が認められた。これは、A\*

(表6)

酸素流量比 (%)	RA ( $\Omega \mu m^2$ )	MR (%)
0	9	12
0.05	9	16
0.1	9	18
0.5	9	17
1.0	10	16

\*酸素流量比は第1前駆体に適用、第2前駆体の酸素流量比は2%

【0125】表6より、第1中間層前駆体を第2中間層前駆体よりも反応性が低い雰囲気中で成膜すると、MRが改善されることが確認できた。同様の現象は、A1-N、Si-C等の窒化物、炭化物作製時においても測定

【0126】(実施例7) 直径6インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の構成の多層膜を形成した。

【0127】Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/Pt(30)/Co90Fe10(3)/Ru(0.7)/Co90Fe10(3)

次いで、第1中間層前駆体として膜厚0.3nmのA1を成膜し、酸素分圧0.2Torrの雰囲気中に3分間保持した後、酸素分圧60Torrの雰囲気中に30秒間保持した。引き続き第2中間層前駆体として膜厚0.3nmのA1を成膜し、酸素分圧0.2Torrの雰囲気中に3分

\*1-O膜が完全な化学量論酸化物にはなっていないことを示している。酸素流量比を2%として作製したA1-O膜をカーボン基板上に成膜してRBSにより測定したところ、A1Oxにおいてxは1.18程度であった。

【0122】結晶粒を微細化する効果は、酸素に加え、窒素、アンモニアガス等でも確認できた。

【0123】次に、上記の方法において、第2中間層前駆体を成膜する際の酸素流量比を2%とし、第1中間層前駆体を成膜する際の酸素流量比を0~1%として、素子を作製した。測定した素子のMR比およびRAを表6に示す。

【0124】

24

c)を作製した。

【0130】各サンプルのMR比およびRAを測定したところ、サンプルaではMR比10%、RA7 $\Omega \mu m^2$ が得られた。一方、サンプルbではMRの変化が認められず、RAは0.1 $\Omega \mu m^2$ 以下であった。サンプルcではMR比が5%程度にとどまった。

【0131】サンプルaのように、様々な厚みのA1を、酸素分圧が相対的に低い雰囲気中で酸化してから相対分圧が相対的に高い雰囲気中で酸化することにより、中間層を作製した。

【0132】A1の総膜厚を横軸に対するRAを図4に、A1の総膜厚に対するMR比を図5にそれぞれ示す。図4より、A1の総膜厚に対してRAは指数関数的に増大していることがわかる。これは、作製されたA1-Ox中間層がトンネル抵抗として作用していること、および、RAが数 $\Omega$ から数M $\Omega$ 近くに至るまで中間層の厚みにかかわらず膜質が均一であることを示す。また、図5を併せて参照すると、RAの広い範囲で、高いMRが得られていることが確認できる。

【0133】1つのシリコン基板上において複数の素子形成した場合においても、上記方法によると、基板内のMR比のパラッキは5%以内となった。比較のために、膜厚1nmのA1膜をプラズマ酸化して形成して中間層とした素子についても同様の測定を行ったところ、MR比のパラッキは10%程度となった。

【0134】窒化物や炭化物の中間層についても、中間\*

(表7)

中間層作製条件 (1回目/2回目/3回目)	MR (%)	RA ( $\Omega \mu m^2$ )
(0.3, 0.7) / (0.3, 0.7) / (0.3, 0.7)	5	40
(0.3, 1.0) / (0.3, 1.0) / (0.3, 1.0)	22	430
(0.3, 1.0) / (0.3, 0.7) / (0.3, 0.5)	6	130
(0.3, 0.5) / (0.3, 0.7) / (0.3, 1.0)	47	300
(0.3, 0.7) / (0.3, 0.9) / (0.3, 1.0)	49	320

【0139】表7より、n回(nは2以上の整数)に分けて中間層を作製する際には、nの増加に応じて反応条件を強くしていくと高いMRが得られることがわかる。n回目に作製する中間層前駆体に適用する反応条件は、(n-1)回目に作製する中間層前駆体に適用する反応条件よりも強いことが好ましい。

【0140】このような反応条件の設定は、窒化物に限らず、AlOx、SiOx、TaOx等の酸化、SiC等の炭化物、例えばグラファイトのダイヤモンド化反応においても同様の効果がある。

【0141】(実施例9) マグネトロンスパッタが可能で成膜室(到達真空度 $5 \times 10^{-4}$ Torr)と逆スパッタが可能であって、窒素ラジカル、酸素および酸素ラジカル

25

\*層前駆体を弱い反応雰囲気中に曝してから強い反応雰囲気に曝して形成することにより、パラッキが少なく、低接合抵抗から高接合抵抗に至るまで高いMR比を有する素子を作製できる。

【0135】(実施例8) 熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の多層膜を形成した。

【0136】Ta(3)/Cu(500)/Ta(2)/NiFeCr(3)/Pt(30)/Co75Fe25(3)/Ru(0.7)/Co75Fe25(3)

さらに、中間層前駆体としてA1を成膜した後、この前駆体をラジカル窒素中で窒化する工程を3回繰り返して中間層であるA1Nxを形成した。前駆体の厚みおよび窒化の程度は表7のように変化させた。表中、例えば(0.3, 1.0)とは、膜厚0.3nmの前駆体(A1)を、A1Nxにおけるxが1.0となる条件で窒化することを意味する。なお、所定条件におけるxは、カーボン基板上に所定の厚みのA1を成膜し、これを上記所定条件下で窒化することを繰り返して作製した膜厚100nmのA1Nxの組成をRBSで求めた平均値により見積もった。

【0137】さらに、中間層上に、Co75Fe25(1)/NiFe(3)/Ta(5)を成膜し、280℃で真空中熱処理を行った後、メサ加工し、上部電極を設けることでMR素子を作製した。各MR素子についてMRおよびRAを測定した。結果を表7に示す。

【0138】

【0139】表7より、n回(nは2以上の整数)に分けて中間層を作製する際には、nの増加に応じて反応条件を強くしていくと高いMRが得られることがわかる。n回目に作製する中間層前駆体に適用する反応条件は、(n-1)回目に作製する中間層前駆体に適用する反応条件よりも強いことが好ましい。

【0140】このような反応条件の設定は、窒化物に限らず、AlOx、SiOx、TaOx等の酸化、SiC等の炭化物、例えばグラファイトのダイヤモンド化反応においても同様の効果がある。

【0141】(実施例9) マグネトロンスパッタが可能で成膜室(到達真空度 $5 \times 10^{-4}$ Torr)と逆スパッタが可能であって、窒素ラジカル、酸素および酸素ラジカルが導入でき、かつランプ加熱による基板加熱が可能な反応室とを真空搬送室で接続した多元成膜装置を用いて、直径3インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、次に示す多層膜を形成した。

【0142】Ta(3)/Cu(750)/Ta(3)/NiFeCr(4)/Pt(30)/Co90Fe10(3)/Ru(0.9)/Co90Fe10(3)/中間層/Ni60Fe40(4)/Ru(0.9)/NiFe(4)/Ta(5)

次いで、この多層膜の固定磁性層(Co90Fe10(3)/Ru(0.9)/Co90Fe10(3))に一輪異方性を付与するために、真空中、350℃で、5kOeの磁界を印加した。この多層膜を中間層における素子面積が0.5 $\mu m^2$ となるようにレジストパターンを用いて、メサ形状に加工し、さらに層間絶縁膜と上部電極とを設けた。層間絶縁膜としては

のA1を成膜し、酸素分圧0.2Torrの雰囲気中に3分

の雰囲気中に30秒間保持して酸化した素子(サンプル

の素子面積が0.5 $\mu m^2$ となるように

の素子面積が0.5 $\mu m^2$ となるように



膜厚300nmのアルミナを用い、上部電極にはTaをイオンミリングを施した後、Cu(750)を形成した。  
 【0143】中間層としては、表8に示す化合物を用いて以下の手順で作製した。まず、酸素および窒素を除く組成からなるターゲットを用い、Arガス雰囲気中で、中間層前駆体を膜厚が0.3~0.4nmとなるように成膜した。次いで、中間層が酸化物の場合は、この前駆体をロードロック室へと搬送し、ここに酸素を10~600Torr導入し、10秒~6時間程度反応させることにより前駆体を酸化した。中間層が酸化物である場合は、同様に酸化を行った後、さらにロードロック室内に窒素ラジカルを3~900秒の間導入することで作製した。

(表8)

中間層	体積変化率 (%)	MR (%)
MgO	0.8	10
CaO	0.6	1
FeO	2.1	0
WO <sub>3</sub>	3.5	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	1
MgO・Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.05	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Cu <sub>2</sub> O	1.4	27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・MgO	1.1	32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・FeO	1.5	37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・WO <sub>3</sub>	2.1	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・AlN	1.2	35

【0148】表8より、体積変化率が1.05~2.0、特に1.1~1.5の範囲でMRが高くなることがわかる。また、それぞれのリーク電流を評価したところ、酸化したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・AlNが最も低いリーク電流特性を示した。

【0149】(実施例10) マグネトロンスパッタによる多元成膜装置を用い、直径6インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の構成を有する多層膜を成膜した。

【0150】Ta(3)/Cu(750)/Ta(3)/Ni<sub>60</sub>Fe<sub>40</sub>(4)/中間層/Cu<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(4)(3)/Ru(0.9)/Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(14)/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>(3)/PtMn(30)/Ta(5)

この多層膜の固定磁性層 (Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(4)(3)/Ru(0.9)/Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(14)(1)) に一軸異方性を付与するために、真空中で、350℃、5kOeの磁界を印加した。

【0151】なお、Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>は、この上に形成するPtMnの(111)面への結晶配向性を高めるために形成されている。PtMnの結晶配向性を高めると、一方向異方性H<sub>u</sub>aが向上し、熱処理の際のMnの拡散を抑制する。

(表9)

\*た、

【0144】さらに、同じ中間層前駆体を膜厚が0.2~0.3nmとなるように成膜し、これを上記と同様にしてロードロック室で酸化(酸化)した。

【0145】作製した各素子について、MRを測定した。また、酸化(酸化)による中間層前駆体の体積変化率を測定した。ここでは、体積変化率を、未反応の中間層前駆体の膜厚に対する、反応後の中間層の膜厚の比率とした。膜厚の比率は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて測定した。

【0146】体積変化率とMRとを表8に示す。

【0147】

サンプル	P1	P2	P3	RA (Ωμm <sup>2</sup> )	MR (%)
S1	なし	Q <sub>1</sub> /10T	Q <sub>1</sub> /10T	30	25
S2	N <sub>2</sub> /10T	Q <sub>1</sub> /10T	Q <sub>1</sub> /10T	30	38
S3	O <sub>2</sub> /10T	Q <sub>1</sub> /10T	Q <sub>1</sub> /10T	45	40
S4	なし	Q <sub>1</sub> /10T	Q <sub>1</sub> /100T	35	26
S5	N <sub>2</sub> /10T	Q <sub>1</sub> /10T	Q <sub>1</sub> /1T	30	41
S6	O <sub>2</sub> /10T	Q <sub>1</sub> /10T	Q <sub>1</sub> /1T	45	42

【0157】表9より、下地磁性層であるNi<sub>60</sub>Fe<sub>40</sub>を窒化または酸化するP1を実施すると、高いMRが得られることがわかる。但し、P1での酸化または窒化条件が強すぎると、下地磁性層が磁気劣化を起こし、MRは減少する。

【0158】(実施例11) マグネトロンスパッタが可能な成膜室(到達真空度5×10<sup>-3</sup>Torr)と逆スパッタが可能で、窒素ラジカル、酸素および酸素ラジカルが導入でき、かつランプ加熱による基板加熱が可能な反応室とを真空搬送室で接続した多元成膜装置を用いた。この装置を用いて、直径3インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下に示す多層膜を形成した。

【0159】Ta(3)/Cu(750)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(30)/Co<sub>92</sub>Fe<sub>8</sub>Ta<sub>4</sub>(3)/Ru(0.9)/Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(1)/中間層/Ni<sub>60</sub>Fe<sub>40</sub>(4)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(2)/Ta(5)

この多層膜において、NiFe/Ru/NiFe/Ru/NiFe層は、積層

(表10)

ガス種	RA (Ωμm <sup>2</sup> )	MR (%)
Ar+O <sub>2</sub>	120	28
Kr+O <sub>2</sub>	110	42
Xe+O <sub>2</sub>	110	40
Ar+Kr+O <sub>2</sub>	110	37
Ar+Xe+O <sub>2</sub>	110	36
Ar+N <sub>2</sub>	100	32
Ar+Kr+N <sub>2</sub>	100	37
Ar+Xe+N <sub>2</sub>	100	35
Ar+Kr+N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	110	43
Ar+Xe+N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	110	41
Kr+N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	110	45
Xe+N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	110	43

\*フェリ型自由磁性層である。積層フェリを用いると自由磁性層の熱安定性が高くなる。NiFeCrは、PtMnの結晶性を高めることにより、層間のMnの拡散を抑制し、素子の耐熱性を向上させる。Co<sub>92</sub>Fe<sub>8</sub>Ta<sub>4</sub>はアモルファスであることにより、同様の効果を得る。

【0160】多層膜の固定磁性層に一軸異方性を付与するために、真空中で、350℃、5kOeの磁界を印加した。次いで、中間層の素子面積が0.01μm<sup>2</sup>となるようにレジストパターンを用いて、メサ形状に加工し、さらに層間絶縁膜と上部電極とを設けた。層間絶縁膜としてアルミナを300nm、また上部電極にはTaをイオンミリングを施した後、Cu(750)を形成した。

【0161】中間層は、膜厚0.7nmのAl膜を表10に示す混合ガスのラジカルと反応させることにより作製した。反応時間は、それぞれの混合ガス条件下で、MR値が最大となるように最適化した。

【0162】

【0163】表10より、KrまたはXeを含む雰囲気中で前駆体を酸素および/または窒素と反応させると、MRは高くなった。酸素と窒素を含む雰囲気、特にこれにKrを加えた混合ガスが最適であった。

【0164】(実施例12) マグネトロンスパッタが可能な成膜室(到達真空度 $5 \times 10^{-4}$  Torr)と逆スパッタが可能で、窒素ラジカル、酸素および酸素ラジカルが導入でき、かつランプ加熱による基板加熱が可能な反応室とを真空搬送室で接続した多元成膜装置を用いた。この装置を用いて直径3インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の多層膜を形成した。

【0165】Ta(3)/Cu(750)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PdMn(30)/Co75Fe25(3)/第1中間層/Fe(4)/第2中間層/Cu(10)/Ta(5)

第1中間層はトンネル絶縁層であり、第2中間層はホットエレクトロンを伝導する絶縁層である。この多層膜を、中間層での素子面積が $1 \mu\text{m}^2$ となるようにメサ形状に加工し、さらに層間絶縁膜と上部電極とを設けた。層間絶縁膜としてアルミナを300nm、また上部電極にはTaをイオンミリングを施した後、Cu(750)を形成した。

【0166】サンプルAでは、第1中間層として、0.3nm、0.2nmおよび0.2nmの3回に分けて形成したAl膜をそれぞれ酸化した層を、第2中間層として、合計膜厚1nmとなるように4回に分けて形成したAl膜をそれぞれ酸化した層を用いた。

【0167】サンプルBでは、第1中間層をサンプルAと同様に形成した層を、第2中間層として、合計膜厚が1nmとなるように4回に分けて形成したAl-Mg合金をそれぞれ酸化させて層を用いた外部磁場を印加した際の第1中間層を挟む磁性層間における電位の変化からMRを調べたところ、サンプルBがより高いMRを示した。この理由の詳細は不明であるが、第2中間層の第三の元素(Mg)が寄与していると考えられる。

(表11)

サンプル	P1	P2	P3	RA ( $\Omega \mu\text{m}^2$ )	MR (%)
S1	なし	$\text{O}_2/100\text{T}$	$\text{O}_2/100\text{T}$	60	32
S2	$\text{N}_2/100\text{T}$	$\text{O}_2 + \text{N}_2/200\text{T}$	$\text{O}_2/100\text{T}$	30	39
S3	$\text{Ar}/100\text{T}$	$\text{O}_2 + \text{Ar}/200\text{T}$	$\text{O}_2/100\text{T}$	45	38
S4	$\text{Ar} + \text{N}_2/100\text{T}$	$\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{Ar}/10\text{T}$	$\text{O}_2/100\text{T}$	35	38

【0174】表11より、成膜したAl膜を、ArおよびN<sub>2</sub>から選ばれた少なくとも一種を含む雰囲気中で保持したサンプルS2~S4において、優れたMR特性が得られることがわかる。

【0175】

【発明の効果】本発明によれば、新たな中間層を備えた

\*【0168】(実施例13) マグネトロンスパッタによる多元成膜装置を用いて、直径6インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の多層膜を形成した。

【0169】Ta(3)/Cu(750)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PdMn(30)/Co75Fe25(4)/第1中間層/Ni60Fe40(4)/Ru(0.9)/Ni60Fe40(4)/Ru(0.9)/Ni60Fe40(4)/第2中間層/Co75Fe25(4)/PdMn(30)/Ta(5)

この多層膜の固定磁性層に一軸異方性を付与するために、真空中で、280°C、5kOeの磁界を印加した。この素子では自由磁性層(NiFe/Ru/NiFe/Ru/NiFe)を挟持するように1対の固定磁性層(Co75Fe25)が配置されている。第1中間層および第1中間層はともにトンネル絶縁層である。この多層膜を、2つの中間層での素子面積がそれぞれ $0.5 \mu\text{m}^2$ となるようにレジストパターンを用いてメサ形状に加工し、さらに層間絶縁膜と上部電極を設けた。層間絶縁膜としてアルミナを300nm、また上部電極にはTaをイオンミリングを施した後、Cu(750)を形成した。

【0170】第1中間層および第2中間層としては、表11に示すP1~P3の手順で、Al酸化物またはAl酸塩化物を形成した。

【0171】P1は、Co75Fe25の表面に成膜した膜厚0.4nmのAlに、真空中に排気した後導入したガスの種類とガス圧である。P2では、P1に引き続いて酸素を100Torr導入したときのガスの種類とガス圧である。P3を、引き続き真空中に排気した後成膜した膜厚0.3nmのAlの酸化条件である。

【0172】ここで、P1~P3では、ガスの種類とガス圧とをこの順に記載する。例えば、 $\text{O}_2/100\text{T}$ は、酸素ガス100Torrの反応雰囲気を示す。P2は、P1で導入したガスとの合計のガス圧が表示されている。雰囲気中の保持時間はP1~P3とも1分間とした。作製した膜のMRおよびRAを表11に示す。

【0173】

(表11)

サンプル	P1	P2	P3	RA ( $\Omega \mu\text{m}^2$ )	MR (%)
S1	なし	$\text{O}_2/100\text{T}$	$\text{O}_2/100\text{T}$	60	32
S2	$\text{N}_2/100\text{T}$	$\text{O}_2 + \text{N}_2/200\text{T}$	$\text{O}_2/100\text{T}$	30	39
S3	$\text{Ar}/100\text{T}$	$\text{O}_2 + \text{Ar}/200\text{T}$	$\text{O}_2/100\text{T}$	45	38
S4	$\text{Ar} + \text{N}_2/100\text{T}$	$\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{Ar}/10\text{T}$	$\text{O}_2/100\text{T}$	35	38

磁気抵抗効果素子を提供できる。この磁気抵抗効果素子は、従来の素子よりも優れた特性の実現、例えば高いMR比と低い接合抵抗値(RA)との両立に適している。

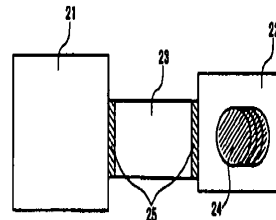
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法を実施するための装置の構成例を示す図である。

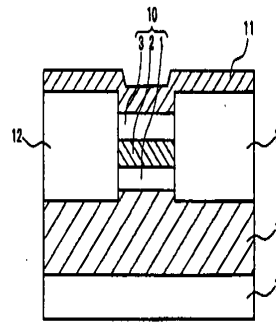
【図2】 本発明の方法を実施するための装置の別の構成例を示す図である。

【図3】 本発明の磁気抵抗効果素子の一例を示す断面図である。

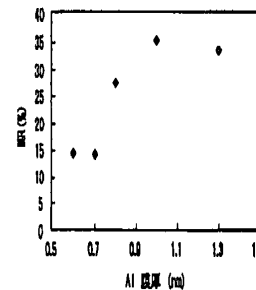
【図1】



【図3】



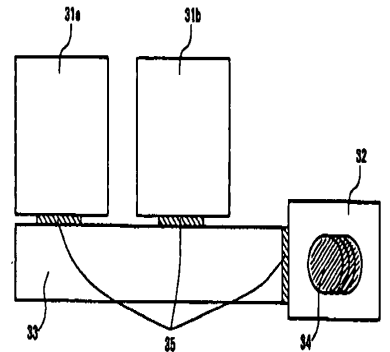
【図5】



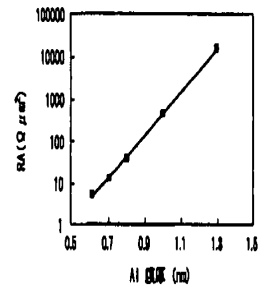
\*【図4】 Al膜の膜厚に対する規格化抵抗値(RA)の変化の例を示す図である。

【図5】 Al膜の膜厚に対するMR値の変化の例を示す図である。

【図2】



【図4】



(19)

特開2002-319722

(72)発明者 樽間 博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

Fターム(参考) 2G017 AD55 AD63 AD65

5D034 BA03 BA15 DA07

5E049 BA12 CB02 DB12

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成17年5月19日(2005.5.19)

【公開番号】特開2002-319722(P2002-319722A)

【公開日】平成14年10月31日(2002.10.31)

【出願番号】特願2002-13220(P2002-13220)

【国際特許分類第7版】

H01L 43/08

G01R 33/09

G11B 5/39

H01F 10/30

H01F 10/32

H01F 41/32

H01L 43/12

【FI】

H01L 43/08

Z

G11B 5/39

H01F 10/30

H01F 10/32

H01F 41/32

H01L 43/12

G01R 33/06

R

【手続補正書】

【提出日】平成16年7月7日(2004.7.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

中間層と、前記中間層を挟持する一対の磁性層とを有する磁気抵抗効果素子の製造方法であって、

少なくとも2枚の基板上にそれぞれ第1磁性層を形成する工程と、

同一の成膜室において前記第1磁性層上にそれぞれ前駆体を成膜する工程と、

前記少なくとも2枚の基板を前記成膜室から反応室に移送する工程と、

前記反応室において、酸素原子、窒素原子および炭素原子から選ばれる少なくとも1つの反応種を含有する同一の反応雰囲気下において、前記前駆体を前記反応種と反応させて前記中間層の少なくとも一部とする工程とを含む磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項2】

前駆体を、酸素原子、窒素原子および炭素原子から選ばれる少なくとも1つの反応種を含有する反応雰囲気において成膜する請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項3】

第1反応雰囲気下で第1前駆体を成膜する工程と、

前記第1前駆体を前記中間層の一部となる第1中間膜とする工程と、

前記第1中間膜上に、第2反応雰囲気下で第2前駆体を成膜する工程と、

前記第2前駆体を前記中間層の一部となる第2中間膜とする工程とを含み、

前記第2反応雰囲気が前記第1反応雰囲気よりも高い反応性を有する請求項2に記載の

磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項4】

第1前駆体を成膜する工程と、  
前記第1前駆体を第1反応雰囲気下で前記中間層の一部となる第1中間膜とする工程と

前記第1中間膜上に第2前駆体を形成する工程と、

前記第2前駆体を第2反応雰囲気下で前記中間層の一部となる第2中間膜とする工程とを含み、

前記第2反応雰囲気が前記第1反応雰囲気よりも高い反応性を有する請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項5】

前駆体の体積V<sub>b</sub>に対する、前記前駆体から形成した膜の体積V<sub>a</sub>の比率が1.05以上2.0以下である請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項6】

前駆体がAl以外の金属元素を含む請求項5に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項7】

反応雰囲気が、少なくとも酸素原子および窒素原子を含む請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項8】

反応雰囲気が、Kr原子およびXe原子から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項9】

前駆体を、Ar原子および窒素原子から選ばれる少なくとも1種を含む第1雰囲気に接触させた後に、Ar原子および窒素原子から選ばれる少なくとも1種と酸素原子を含む第2雰囲気に接触させる請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項10】

中間層前駆体が、アモルファス相を含む請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成17年6月23日(2005.6.23)

【公開番号】特開2002-319722(P2002-319722A)

【公開日】平成14年10月31日(2002.10.31)

【出願番号】特願2002-13220(P2002-13220)

【国際特許分類第7版】

H01L 43/08

G01R 33/09

G11B 5/39

H01F 10/30

H01F 10/32

H01F 41/32

H01L 43/12

[FI]

H01L 43/08

Z

G11B 5/39

H01F 10/30

H01F 10/32

H01F 41/32

H01L 43/12

G01R 33/06

R

【手続補正書】

【提出日】平成16年9月24日(2004.9.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

中間層と、前記中間層を挟持する一対の磁性層とを有する磁気抵抗効果素子の製造方法であって、

少なくとも2枚の基板上にそれぞれ第1磁性層を形成する工程と、

同一の成膜室において前記第1磁性層上にそれぞれ前駆体を成膜する工程と、

前記少なくとも2枚の基板を前記成膜室から反応室に移送する工程と、

前記反応室において、酸素原子、窒素原子および炭素原子から選ばれる少なくとも1つの反応種を含有する同一の反応雰囲気下において、前記前駆体を前記反応種と反応させて前記中間層の少なくとも一部とする工程とを含む磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項2】

前駆体を、酸素原子、窒素原子および炭素原子から選ばれる少なくとも1つの反応種を含有する反応雰囲気において成膜する請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項3】

第1反応雰囲気下で第1前駆体を成膜する工程と、

前記第1前駆体を前記中間層の一部となる第1中間膜とする工程と、

前記第1中間膜上に、第2反応雰囲気下で第2前駆体を成膜する工程と、

前記第2前駆体を前記中間層の一部となる第2中間膜とする工程とを含み、

前記第2反応雰囲気が前記第1反応雰囲気よりも高い反応性を有する請求項2に記載の

磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項4】

第1前駆体を成膜する工程と、

前記第1前駆体を第1反応雰囲気下で前記中間層の一部となる第1中間膜とする工程と

、  
前記第1中間膜上に第2前駆体を形成する工程と、

前記第2前駆体を第2反応雰囲気下で前記中間層の一部となる第2中間膜とする工程と

を含み、

前記第2反応雰囲気が前記第1反応雰囲気よりも高い反応性を有する請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項5】

前駆体の体積 $V_b$ に対する、前記前駆体から形成した膜の体積 $V_a$ の比率が1.05以上2.0以下である請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項6】

前駆体がAl以外の金属元素を含む請求項5に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項7】

反応雰囲気が、少なくとも酸素原子および窒素原子を含む請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項8】

反応雰囲気が、Kr原子およびXe原子から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項9】

前駆体を、Ar原子および窒素原子から選ばれる少なくとも1種を含む第1雰囲気に接触させた後に、Ar原子および窒素原子から選ばれる少なくとも1種と酸素原子を含む第2雰囲気に接触させる請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項10】

前駆体が、アモルファス相を含む請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。